

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. August 2002 (22.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/064637 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 2/24

[DE/DE]; Neu-Zeilsheim 89, 65931 Frankfurt (DE).  
FALK, Uwe [DE/DE]; Lösstrasse 8, 63486 Bruchköbel  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00880

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Januar 2002 (29.01.2002)

(74) Anwalt: MIKULECKY, Klaus; Clariant Service GmbH,  
Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
101 06 145.5 10. Februar 2001 (10.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

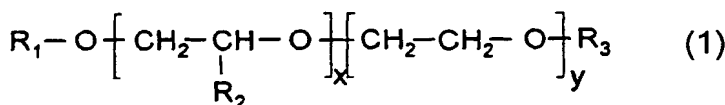
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AHRENS, Hendrik

(54) Title: USE OF NOVEL ALKYL AND ARYL ALKOXYLATES AS EMULSIFIERS IN EMULSION POLYMERISATION

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON NEUEN ALKYL- UND ARYLALKOXYLATEN ALS EMULGATOREN IN DER  
EMULSIONSPOLYMERISATION



(57) Abstract: The invention  
relates to the use of compounds  
of formula (1) as emulsifiers in  
emulsion polymerisation. In said  
formula, R<sub>1</sub> represents an alkyl  
or alkenyl group with between 1  
and 8 carbon atoms, or a phenyl,  
methylphenyl or dimethylphenyl

group, R<sub>2</sub> represents a methyl or ethyl group, R<sub>3</sub> represents a hydrogen atom or a methyl group, x is a number from 1 to 50 and y is a number from 1 to 500.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel (1): worin R<sub>1</sub> ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenyl-, Methylphenyl- oder Dimethylphenylrest, R<sub>2</sub> ein Methyl- oder Ethylrest, R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest, x eine Zahl von 1 bis 50 und y eine Zahl von 1 bis 500 ist, als Emulgator in der Emulsionspolymerisation.

WO 02/064637 A1

Verwendung von neuen Alkyl- und Arylalkoxylaten als Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Alkyl- und Arylalkoxylaten als Emulgatoren in Emulsionspolymerisationen.

Die für die Emulsionspolymerisation nach dem Stand der Technik eingesetzten Emulgatoren sind zumeist anionische und nichtionische Emulgatoren.

Übliche anionische Emulgatoren sind Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, Natriumalkylbenzolsulfonate, Natriumalkylsulfonate, Natriumolefinsulfonate, Natriumpolynaphthalensulfonate, Natriumdialkyldiphenyletherdisulfonate, Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylsulfate, Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylpolyethylenglykolethersulfate, Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylphenolpolyethylenglykolethersulfate, Natrium-, Kalium- und Ammoniummono- und dialkylsulfosuccinate und monoalkylpolyoxethylsulfosuccinate, sowie Alkylpolyethylenglykoletherphosphorsäuremono-, di- und triester und deren Mischungen und Alkylphenolpolyethylenglykoletherphosphorsäuremono-, di- und triester und deren Mischungen, sowie deren Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze.

Als nichtionische Emulgatoren werden üblicherweise Alkylphenolpolyethylenglykolether, Alkylpolyethylenglykolether, Fettsäurepolyethylenglykolether, Ethylen/Propylenglykol-Blockpolymere und Sorbitanesterpolyethylenglykolether eingesetzt.

Emulsionspolymerisationen werden unter Verwendung anionischer und nichtionischer Emulgatoren in der Regel unter Gesamtansatzvorlage oder im Zulaufverfahren durchgeführt, bei der nur ein kleiner Teil der zu polymerisierenden Monomeren im Polymerisationsgefäß vorgelegt und der größere Teil (50 bis

100 Gew.-%) während des Fortschreitens der Polymerisation zugesetzt wird. Die anionischen oder nichtionischen Emulgatoren werden wahlweise während der Emulsionspolymerisation im Zulauf oder in der Reaktorvorlage eingesetzt, oder nachträglich der hergestellten Polymerdispersion zur Stabilisierung zugesetzt.

5

Im Stand der Technik sind verschiedene Arten von Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation beschrieben.

10 DE-A-42 06 429 offenbart die Verwendung von Mischungen aus Ethylenoxid/ Propylenoxid-Blockpolymerisaten, ethoxylierten Alkylphenolen und ethoxylierten Polysacchariden als Emulgator für Emulsionspolymerisationen. Die Blockpolymerisate enthalten einen Polypropylenglykolblock, der von zwei Polyethylenglykolblöcken flankiert wird, und weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 250 bis 20 000 auf, und enthalten Ethylenoxid (EO) und

15 Propylenoxid (PO) im molaren Verhältnis EO:PO von 0,05 bis 20. Die dort offenbarten Alkylphenole enthalten nur EO- und keine PO-Einheiten, und müssen wegen der mangelnden tensidischen Eigenschaften der EO-Einheiten länger-kettige Alkylsubstituenten am Aromaten tragen.

20 EP 0 894 809 A2 beschreibt die Verwendung von Alkylaryl-polyglykolethern und Alkylpolyglykolethern mit jeweils 3 bis 50 mol EO-Einheiten als Emulgator für Emulsionspolymerisationen. Eine Verwendung von PO-Einheiten wird nicht offenbart. Auch hier ist die Verwendung langer Alkyl- und Alkylarylketten erforderlich.

25

EP 0 279 384 B1 beschreibt die Verwendung eines polyethoxylierten Derivates eines langkettigen Alkylphenols mit 30 bis 40 Ethylenoxideinheiten, bei dem die Alkylgruppe 7 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, als Emulgator. Das Dokument offenbart ferner die Verwendung von Polyoxyethylenethanol und

30 Polyoxypropylenethanol, nicht aber die Verwendung von Mischalkoxylaten als Emulgatoren.

EP 0 457 642 A1 beschreibt die Verwendung von EO/PO-Blockpolymerisaten

sowie von Tri-sec.-butylphenolpolyethylenglykolethern mit 4 und 30 mol Ethylenoxideinheiten als Emulgator für die Emulsionspolymerisation von Chloropren. Die verzweigte Substitution des Aromaten ist hier wegen der mangelnden tensidischen Eigenschaften der EO-Ketten erforderlich. Das

5 Dokument offenbart ferner die Verwendung von gemischt alkoxylierten Estern und Amiden als Emulgatoren, nicht aber eine entsprechende Eignung carbonylfreier Mischalkoxylate.

DE 195 03 099 A1 beschreibt die entsprechende Verwendung nichtionischer

10 Emulgatoren vom Typ der Alkylpolyalkylenglykolether, wobei der Vorteil einer Mischalkoxylierung für kurzkettige, hydrophile Alkylreste nicht konkretisiert ist. Kennzeichnend für diese Verbindungen ist, dass ihr Trübungspunkt unterhalb der Polymerisationstemperatur liegt. Bevorzugt sind Alkylpolyethylenglykolether, die Alkylgruppen mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen und 2 bis 14 mol Ethylenoxid-

15 einheiten, und kein PO, enthalten. Eine Mischalkoxylierung wird nur bei den von hydrophoben Fettalkoholen abgeleiteten Fettalkylpolyalkylenglykolethern offenbart.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es daher, neue Emulgatoren für die

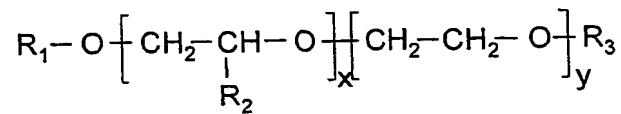
20 Emulsionspolymerisation aufzufinden, die eine verbesserte physikalisch-chemische Stabilität der Emulsionspolymerisate gewährleisten. Hierbei sollte insbesondere darauf geachtet werden, daß keine teuren Bestandteile, wie beispielsweise Fettalkohole oder mit längeren als Methylresten substituierte Aromaten, zu deren Herstellung erforderlich sind.

25

Es wurde nun gefunden, dass mit Alkyl- und Arylalkoxylaten, die eine Mischalkoxylierung aus Ethylenoxid (EO) einerseits und Propylenoxid / Butylenoxid (PO/BuO) andererseits aufweisen, als Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation stabile und koagulatarme Polymerdispersionen

30 hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Verbindungen der Formel 1



worin

R<sub>1</sub> ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenyl-, Methylphenyl- oder Dimethylphenylrest,

- 5 R<sub>2</sub> ein Methyl- oder Ethylrest,  
 R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest,  
 x eine Zahl von 1 bis 50 und  
 y eine Zahl von 1 bis 500 ist,  
 als Emulgator in der Emulsionspolymerisation.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform ist R<sub>1</sub> ein Alkyl- oder Alkenylrest. R<sub>1</sub> hat vorzugsweise zwischen 1 und 6, insbesondere zwischen 1 und 4 Kohlenstoffatome. Der Alkohol, von dem sich der erfindungsgemäße Emulgator durch Alkoxylierung ableiten läßt, ist vorzugsweise ein hydrophiler Alkohol. Unter  
 15 hydrophil wird hier eine Mischbarkeit des Alkohols mit Wasser in Mengen von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-%, speziell 0,3 Gew.-% verstanden.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt x zwischen 2 und 30. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt y zwischen 10 und 100. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt das Verhältnis zwischen x und y von x:y = 1:10 bis 1:2.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Emulsionspolymerisaten, gekennzeichnet durch die Zugabe einer Verbindung der Formel 1 vor, während oder nach Beginn der Polymerisationsreaktion.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung von Alkyl- und Arylalkoxylaten der Formel (1) zur Herstellung stabiler Polymerdispersionen in der Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie sie nun beschrieben werden sollen.

Die verwendeten Monomere für die Herstellung von Polymerdispersionen nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren sind beispielsweise

- Vinylmonomere, wie Carbonsäureester des Vinylalkohols, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylether der Isononansäure oder der Isodecansäure,
- Arylsubstituierte Olefine, wie Styrol und Stilben
- olefinisch ungesättigte Carbonsäureester, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, i-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylsäureester,
- olefinisch ungesättigte Dicarbonsäureester, wie Dimethylmaleinat, Diethylmaleinat, Dipropylmaleinat, Dibutylmaleinat, Dopentylmaleinat, Dihexylmaleinat und Di-2-ethylhexylmaleinat,
- olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure und ihre Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze,
- olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, wie Acrylamidomethylpropansulfonsäure und ihre Alkali- und Ammonium-, Alkylammonium und Hydroxyalkylammoniumsalze, Allylsulfonsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Acryloyloxethylphosphonsäure und ihre Ammonium- und Alkalisalze sowie die entsprechenden Methacrylsäurederivate,
- olefinisch ungesättigte Amine, Ammoniumsalze, Nitrile und Amide, wie Dimethylaminoethylacrylat, Acryloyloxethyltrimethylammoniumhalide, Acrylnitril, N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid, N-Methylolacrylamid sowie die entsprechenden Methacrylsäurederivate und Vinylmethylacetamid.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die oben genannten Monomere mit weiteren Comonomeren, vorzugsweise Olefinen oder halogenierten Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethylen, Propen, Butene, Pentene, 1,3-Butadien, Chloropren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen polymerisiert.

Zur Herstellung der Polymerdispersionen werden die mit Wasser nicht mischbaren Monomere im allgemeinen mit Hilfe der erfindungsgemäßen Emulgatoren in der wässrigen Phase in Form von Mizellen fein verteilt und die radikalische Polymerisationsreaktion durch Initiatoren wie beispielsweise Ammonium-,  
5 Natrium- und Kaliumperoxodisulfat gestartet.

Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe für die Verwendung mit den erfindungsgemäßen Emulgatoren können Schutzkolloide wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, sowie teil- und vollverseifter  
10 Polyvinylalkohol sein.

Eine Übersicht über gängige Verfahren, Tenside und weitere Hilfsmittel der Emulsionspolymerisation geben Peter A. Lovell und Mohamed S. El-Aasser, in "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", erschienen bei John Wiley  
15 and Sons, 1997.

Die erfindungsgemäßen Alkyl- und Arylalkoxylate lassen sich während der Emulsionspolymerisation verwenden, in dem sie im Reaktionsgefäß vor Beginn der Polymerisationsreaktion vorgelegt oder während der Polymerisationsreaktion  
20 dem Reaktionsgefäß zugegeben werden. Eine andere Variante ist die Zugabe der erfindungsgemäßen Alkyl- und Arylalkoxylate nach Abschluß der Polymerisationsreaktion zu Verbesserung der Stabilität der Polymerdispersion.

Die erfindungsgemäßen Alkyl- und Arylalkoxylate können sowohl alleine als auch  
25 in Kombination mit anderen bereits bekannten anionischen und nichtionischen Emulgatoren des Standes der Technik verwendet werden, wie sie eingangs beschrieben wurden. Die Menge der anionischen und nichtionischen Emulgatoren des Standes der Technik beträgt dann vorzugsweise 0,05 bis 5, insbesondere 0,08 bis 3 % und besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf das  
30 Gewicht der nicht oder wenig wasserlöslichen Monomere.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Alkyl- und Arylalkoxylate der Formel (1) in Kombination mit anionischen

Emulgatoren verwendet.

Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Alkyl- und Arylalkoxylate der Formel (1) in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5, insbesondere 0,4 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der für die Herstellung der

- 5 Polymerdispersion verwendeten nicht oder wenig wasserlöslichen Monomere als Emulgatoren verwendet.

- Die mit den erfindungsgemäßen Alkyl- und Arylalkoxylaten hergestellten Polymerdispersionen zeigen eine geringe Koagulatbildung während und nach der Polymerisation und eine Verbesserung der Scher-, Temperatur- und Lagerstabilität, der Gefrier/Taustabilität und die Elektrolytstabilität gegenüber zwei- und dreiwertigen Kationen wie Calcium, Barium und Aluminium. Weiterhin ist ein Verbesserung der Filmeigenschaften der aus den Polymerdispersionen hergestellten Polymerfilme zu beobachten. Die mit den erfindungsgemäßen Alkyl- und Arylalkoxylaten hergestellten Polymerdispersionen bilden Filme mit geringer Wasseraufnahme, einen geringen Weißanlauf bei Kontakt mit Wasser und gute Nass- und Trockenreibeigenschaften.
- 10  
15

#### Beispiele

20

##### 1. Vinylacetat-Dispersion

- Es werden 1700 g einer Monomeremulsion bestehend aus 473,2 g vollentsalztem Wasser, 2,8 g Netzer SB 10 (65 %ige Lösung von Natriumdiisodecylsulfosuccinat in einem Wasser/Isopropanolgemisch, Clariant GmbH), 24 g eines erfindungsgemäßen n-Butylalkoxylates mit 4 mol Propylenoxid und 30 mol Ethylenoxid, 300 g <sup>®</sup>VeoVa10 (Isodecansäurevinylester, Shell) und 900 g Vinylacetat sowie eine Initiatorlösung bestehend aus 3,6 g Kaliumperoxodisulfat und 304,4 g vollentsalztem Wasser hergestellt.
- 25

30

In einem 3 Liter Reaktionsgefäß werden 356,9 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Rühren mit einem Ankerrührer nacheinander 2,8 g Netzer SB 10 (65 %ige Lösung von Natriumdiisodecylsulfosuccinat in einem Wasser/

Isopropanolgemisch), 24,0 g <sup>®</sup>Tylose H 200 YG4 (Hydroxylethylcellulose, Clariant GmbH), 6,0 g Borax, 2,6 ml Essigsäure, 170 g der zuvor hergestellten Monomerdispersion und 92,3 g der Initiatorlösung zugegeben. Anschließend wird die Emulsion unter Stickstoffatmosphäre in einem Wasserbad auf 76°C erwärmt, so dass die radikalische Polyadditionsreaktion beginnt. Die Reaktionstemperatur wird durch Kühlen oder Heizen über das Wasserbad konstant bei 79 bis 81°C gehalten. Nach 15 Minuten werden über einen Zeitraum von 3 Stunden die restlichen 1530 g der Monomeremulsion zugegeben. Zur Initiierung der radikalischen Polyadditionsreaktion werden über einen zweiten Zulauf die restlichen 215,7 g der Initiatorlösung innerhalb eines Zeitraumes von 3 Stunden und 15 Minuten zugegeben. Danach wird das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden bei 80°C unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Konservierung werden der hergestellten Polymerdispersion 3,6 g <sup>®</sup>Nipacide CI15, Nipa Laboratories Ltd., zugesetzt.

Die resultierende Polymerdispersion hat einen Feststoffgehalt von 50 % und ein Koagulat von < 0,010 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,015 % über einem 40 µm-Sieb.

20

## 2. Styrol/Acrylat-Dispersion

Es werden 1700 g einer Monomeremulsion bestehend aus 531,7 g vollentsalztem Wasser, 29,3 g <sup>®</sup>Emulsogen EPA 073 (Natriumalkylpolyethylenglykoethersulfat, Clariant GmbH), 22 g eines erfindungsgemäßen n-Butylalkoxylates mit 4 mol Propylenoxid und 30 mol Ethylenoxid, 6 g Natriumhydrogencarbonat, 360 g Styrol, 500 g n-Butylacrylat, 240 g Methylacrylat und 11 g Methacrylsäure sowie eine Initiatorlösung bestehend aus 5,55 g Ammoniumperoxodisulfat und 142,5 ml vollentsalztem Wasser hergestellt.

30

In einem 3 Liter Reaktionsgefäß werden 344,5 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und 7,3 g Emulsogen EPA 073 (Natriumalkylpolyethylenglykoethersulfat) zugegeben. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit einem Ankerrührer wird

die Emulgatorlösung im Reaktionsgefäß auf 80°C erwärmt. Anschließend werden 37 ml Initiatorlösung und 42,5 ml der Monomeremulsion zugegeben. Die radikalische Polyadditionsreaktion beginnt. Über das Wasserbad wird das Reaktionsgemisch gekühlt und konstant bei 79 - 81°C gehalten. Die restlichen 5 1657,5 g der Monomeremulsion und 111 g der Initiatorlösung werden über einen Zeitraum von 3 Stunden zugegeben. Anschließend wird über das Wasserbad das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der hergestellten Polymerdispersion wird mit 12,5 %iger Ammoniak-Lösung auf pH 7 - 8 eingestellt.

10

Die resultierende Polymerdispersion hat einen Feststoffgehalt von 51 % und ein Koagulat von < 0,010 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,015 % über einem 40 µm-Sieb.

### 15 3. Reinacrylat-Dispersion

Es werden 1800 g einer Monomeremulsion bestehend aus 341,2 g vollentsalztem Wasser, 72,3 g Emulsogen EPA 073 (Natriumalkylpolyethylenglykoethersulfat), 20,3 g eines erfindungsgemäßen Methylalkoxylates mit im Zahlenmittel 3,2 mol 20 Propylenoxid und 40 mol Ethylenoxid, 2,2 g Dodecylmercaptan, 150 g Methylmethacrylat, 350 g 2-Ethylhexylacrylat, 850 g n-Butylacrylat und 14 g Methacrylsäure sowie 57 g einer Initiatorlösung bestehend aus 7,1 g Ammoniumperoxodisulfat und 49,9 g vollentsalztem Wasser hergestellt.

25 In einem 3 Liter Reaktionsgefäß werden 263 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre über ein Wasserbad auf 80°C erwärmt.

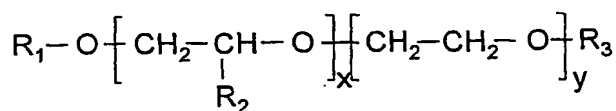
Anschließend werden 17 g der Initiatorlösung zugegeben und sofort mit der kontinuierlichen Zugabe der 1800 g Monomeremulsion und der restlichen 40 g Initiatorlösung begonnen. Die Dosierung beider Komponenten erfolgt unter 30 ständigem Rühren mit einem Ankerrührer und unter Stickstoffatmosphäre innerhalb eines Zeitraumes von 3 Stunden. Danach wird das Reaktionsgemisch für eine weitere Stunde bei 80°C temperiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der hergestellten Polymerdispersion

wird mit 12,5 %iger Ammoniak-Lösung auf pH 7 - 8 eingestellt.

Die resultierende Polymerdispersion hat einen Feststoffgehalt von 65 % und ein Koagulat von < 0,10 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,12 % über einem  
5 40 µm-Sieb.

## Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel 1



5 worin

R<sub>1</sub> ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenyl-, Methylphenyl- oder Dimethylphenylrest,

10 R<sub>2</sub> ein Methyl- oder Ethylrest,

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest,

x eine Zahl von 1 bis 50 und

y eine Zahl von 1 bis 500 ist,

als Emulgator in der Emulsionspolymerisation..

15

2. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>1</sub> ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.

3. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom ist.

20

4. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass x eine Zahl von 1 bis 20 ist.

5. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass y eine Zahl von 1 bis 100 ist.

25

6. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Emulsionspolymerisation olefinisch ungesättigte Verbindungen in wässrigem Medium miteinander nach dem radikalischen Additionsverfahren polymerisieren.

30

7. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen in Kombination mit üblichen anionischen Emulgatoren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- 5 - Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Fettsäuren
- Natriumalkylsulfonate,
- Natriumolefinsulfonate,
- Natriumalkylbenzolsulfonate,
- Natriumpolynaphthalensulfonate,
- 10 - Natriumdialkyldiphenyletherdisulfonate,
- Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylsulfate,
- Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylpolyethylenglykoethersulfate,
- Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylphenolpolyethylenglykoethersulfate
- Natrium-, Kalium- und Ammoniummono- und dialkylsulfosuccinate und
- 15 monoalkylpolyoxethylsulfosuccinate, sowie
- Alkylpolyethylenglykoetherphosphorsäuremono-, di- und triester und deren Mischungen und Alkylphenolpolyethylenglykoetherphosphorsäuremono-, di- und triester und deren Mischungen, sowie deren Natrium- Kalium- und Ammoniumsalze
- 20 eingesetzt werden.

8. Verwendung von Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen in Kombination mit üblichen nichtionischen Emulgatoren, ausgewählt aus der

25 Gruppe bestehend aus

- Alkylphenolpolyethylenglykoether,
  - Alkylpolyethylenglykoether,
  - Fettsäurepolyethylenglykoether,
  - Ethylen/Propylenglykol - Blockpolymere und
  - 30 - Sorbitanesterpolyethylenglykoether
- eingesetzt werden.

9. Verfahren zur Herstellung von Emulsionspolymerisaten, dadurch

gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel 1 gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 vor, während oder nach dem Polymerisationsprozess dem Polymerisationsansatz zugegeben werden.

- 5 10. Verfahren zur Herstellung von Emulsionspolymerisaten gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel 1 gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der für die Herstellung der Polymerdispersion verwendeten nicht oder wenig wasserlöslichen Monomere verwendet werden.

10

11. Verfahren zur Herstellung von Emulsionspolymerisaten gemäß Anspruch 9 und/oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel 1 gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 in Kombination mit anionischen Emulgatoren eingesetzt werden, wobei die Menge der anionischen Emulgatoren 0,05 bis 5  
15 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der nicht oder wenig wasserlöslichen Monomere beträgt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 02/00880

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08F2/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 02, 26 February 1999 (1999-02-26) & JP 10 298210 A (KAO CORP), 10 November 1998 (1998-11-10) abstract	1-11
A	EP 0 279 384 A (AIR PROD & CHEM) 24 August 1988 (1988-08-24) cited in the application page 4, paragraphs 5,6; claim 1	1-11
A	DE 195 03 099 A (BASF AG) 17 August 1995 (1995-08-17) cited in the application page 7; claim 1	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2002

Date of mailing of the international search report

11/04/2002

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krail, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00880

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10298210	A	10-11-1998	NONE	
EP 0279384	A	24-08-1988	US 4921898 A	01-05-1990
			BR 8800626 A	27-09-1988
			CA 1322064 A1	07-09-1993
			DE 3852325 D1	19-01-1995
			DE 3852325 T2	27-04-1995
			EP 0279384 A2	24-08-1988
			JP 2624741 B2	25-06-1997
			JP 63223053 A	16-09-1988
DE 19503099	A	17-08-1995	DE 19503099 A1	17-08-1995

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00880

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F2/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 02, 26. Februar 1999 (1999-02-26) & JP 10 298210 A (KAO CORP), 10. November 1998 (1998-11-10) Zusammenfassung	1-11
A	EP 0 279 384 A (AIR PROD & CHEM) 24. August 1988 (1988-08-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Absätze 5,6; Anspruch 1	1-11
A	DE 195 03 099 A (BASF AG) 17. August 1995 (1995-08-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 7; Anspruch 1	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

4. April 2002

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

11/04/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krail, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00880

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10298210 A	10-11-1998	KEINE	
EP 0279384 A	24-08-1988	US 4921898 A	01-05-1990
		BR 8800626 A	27-09-1988
		CA 1322064 A1	07-09-1993
		DE 3852325 D1	19-01-1995
		DE 3852325 T2	27-04-1995
		EP 0279384 A2	24-08-1988
		JP 2624741 B2	25-06-1997
		JP 63223053 A	16-09-1988
DE 19503099 A	17-08-1995	DE 19503099 A1	17-08-1995